



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02050967 A**(43) Date of publication of application: **20.02.90**

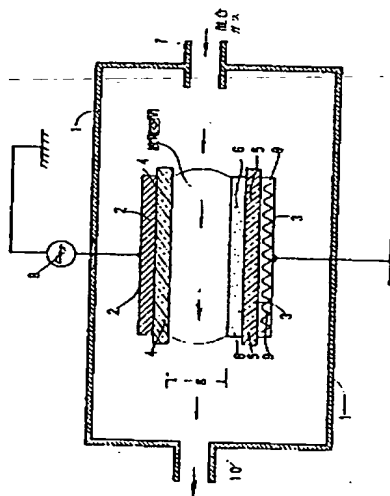
(51) Int. Cl

C23C 16/50**C23C 16/24****C23C 16/30****C23C 16/34**(21) Application number: **63199647**(22) Date of filing: **10.08.88**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **TOMIKAWA TADASHI
FUJITA NOBUHIKO****(54) FORMATION OF THIN FILM AND DEVICE
THEREFOR****(57) Abstract:**

PURPOSE: To form a thin film contg. Si at a high rate and a low cost by sticking a high resistor on the opposed surfaces of counter electrodes, supplying an SiH_4 -He gaseous mixture having a specified composition, and generating a glow discharge at a pressure close to atmospheric pressure.

CONSTITUTION: An isolated electrode 2 and a grounded electrode 3 are arranged in opposition to each other in a film forming chamber 1, the high resistors 4 and 5 each having $10^{11}\Omega\text{cm}$ resistivity are stuck on the opposed surfaces, and a sample substrate 6 is set on the one resistor. A gaseous mixture contg. 90vol.% He and at least SiH_4 as the film forming gas and wherein the volume ratio of SiH_4/He is controlled to 10^{-4} - 10^{-2} is introduced into the chamber 1 from a nozzle 7. The gaseous mixture is supplied between the counter electrodes so that the Q/S is controlled to $1\text{-}10^2\text{sec}^{-1}$ (where Q is a gas flow rate, and S is the volume of a discharge space). Under such conditions and at a pressure close to atmospheric pressure, a high-frequency voltage is impressed between the electrodes 2 and 3 from a power source 8, and a glow discharge is generated between the resistors 4 and 5. By this method, a thin film contg. Si such as a-Si is formed on the sample substrate 6 held at a specified temp. by a heater 9.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



*P. 7 13.56 MHz
SiH₄/He
no recognisable pressure*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2700177号

(45)発行日 平成10年(1998) 1月19日

(24)登録日 平成 9 年(1997)10月 3 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C	16/50
	16/24			16/24
	16/42			16/42
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L	21/205
	21/31			21/31
				C
				請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願昭63-199647

(22)出願日 昭和63年(1988) 8月10日

(65)公開番号 特開平2-50967

(43)公開日 平成 2 年(1990) 2月20日

(73)特許権者 999999999
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(73)特許権者 999999999
岡崎 幸子
東京都杉並区高井戸東2丁目20番11号

(73)特許権者 999999999
小駒 益弘
埼玉県和光市下新倉843-15

(72)発明者 岡崎 幸子
東京都杉並区高井戸東2丁目20番11号

(72)発明者 小駒 益弘
埼玉県和光市下新倉843-15

(74)代理人 弁理士 川瀬 茂樹

審査官 吉水 純子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜形成方法及装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】互いに対向した電極2、3の対向面に抵抗率が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗体4、5を貼り付け、いずれかの高抵抗体の上に試料基板6を設置し、90%以上の体積のHeと膜形成用ガスとして少なくとも SiH_4 を含み SiH_4/He の体積比率が $10^{-4}\sim 10^{-2}$ である混合ガスを、ガス流量 Q を放電空間の体積 S で割った値 Q/S が $1\sim 10^2\text{sec}^{-1}$ になるように対向電極間に供給し、電極2、3の間には高周波電圧を与え、大気圧近傍の圧力で、高抵抗体4、5の間にグロー放電を起こさせ、試料基板6の上にSiを含む薄膜を形成する事の特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】互いに対向する電極2、3と、電極2、3の対向面に貼り付けられた抵抗率が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗体4、5と、電極2、3の間に高周波電圧を与える高周波電源8と、電極2、3、高抵抗体4、5を囲みほぼ

大気圧近傍の圧力に保たれる成膜室1と、対向電極2、3の間に SiH_4 とHeを含む混合ガスを供給するため成膜室1壁面に設けられたノズル7とガス排出口10と、試料基板6を加熱するためのヒータ9とよりなり、90%以上の体積のHeと、膜形成用ガスとして少なくとも SiH_4 を含み SiH_4/He の体積比率が $10^{-2}\sim 10^{-4}$ であるガスを対向電極間に供給し、電極間にグロー放電を起こさせ、いずれかの電極の高抵抗体の上に設置されヒータ9によって加熱された試料基板6の上に、Siを含む薄膜を形成するようにした事の特徴とする薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

(ア) 技術分野

この発明は、大気圧近傍の圧力でプラズマCVD法により、アモルファスシリコン(a-Si:amorphous silicon)や窒化けい素(SiN)などのSiを含む薄膜を形成す

る方法に関する。

通常膜中に数at%～数十at% (アトミックパーセント) のHを含んだアモルファスシリコンa-Si膜は、低コスト太陽電池の材料として有望視されている。このほかにイメージセンサ、光センサ、薄膜トランジスタ、複写機の感光材料などの用途もある。単結晶Siよりも、安価で、大面積のものが得やすいという利点がある。

又、SiNは半導体デバイスのパッシベーション膜として重要である。

薄膜形成法として、熱CVD法がよく用いられる。これは基板を加熱しなければならないので、耐熱性のある材料にしか用いることができない。

そこで、プラズマCVD法が開発され、使用されている。これは、熱CVD法よりも低温で薄膜を形成することができる。

励起エネルギーが、熱ではなく、プラズマ中のエレクトロン、イオンの運動エネルギー、中性のラディカル化学エネルギーの形で与えられる。このため、基板の温度を、熱CVDより低く出来るのである。

このため、プラズマCVD法は、耐熱性の乏しい低コストガラス基板、高分子フィルムなどの上に薄膜を形成する事ができる。

アモルファスシリコンa-Siは、Spearによりグロー放電による膜形成方法が発明されたので、安定したものが作られるようになった。

W.E.Spear, P.G.Lecomber: Solid Commun., 17, p1193 (1975)

これは、平行平板型の電極に、100kHz～13.56MHzの交流電圧を印加し、0.1～2Torrの低圧で SiH_4/H_2 、 $\text{SiH}_4\text{-SiF}_4/\text{H}_2$ などの混合ガス中で、グロー放電を起こさせるものである。

もちろん、ドーパントを入れることもある。これは PH_3/H_2 、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ などのガスを混ぜることによって行う。

(イ) 従来技術

Spearの発明以来、a-Siの製造装置は、改良を重ねているが、基本的には、低圧でグロー放電を行うものであり、キャリアガスとしては、 H_2 が用いられてきた。

0.1～10Torr程度の低圧でなければ、グロー放電が起こらない。それで、このような圧力が選ばれる。従って、容器は真空チャンバであって、真空排気装置が設置されていなければならなかった。

半導体ウエハなどが基板であれば、寸法も小さくて、真空容器もあまり小さくなくてよい。

しかし、a-Siの場合、太陽電池の光電変換材料として使われることが多い。この場合、大面積の薄膜が一挙に形成できる、という事が、コスト面から強く要求される。

ところが、プラズマCVD法はグロー放電を維持してプラズマを安定に保つことが必要であるが、このグロー放電は、真空中(0.1～10Torr程度)でしか安定に維持で

きない。真空中でしか成膜できないのであるから、大面積のものを作ろうとすると、真空容器の全体を大きくしなければならない。

真空排気装置も大出力のものが必要になる。

そうすると、設備が著しく高価なものになってしまう。

(ウ) 大気圧下プラズマCVD法

a-Si膜は安価であることが特徴の一つなのであるから、設備費が高くなれば何にも成らない。

ところが、最近になって、大気圧下で、プラズマCVD法を可能とするような発明がなされた。

特開昭63-50478号(S63.3.3公開)である。

これは炭素Cの薄膜を作るものである。例えば CH_4 、 CF_4 を原料ガスとするが、これに90%以上のHeガスを加える。

Heガスが大量にあるので、大気圧下であってもグロー放電を維持できる、というのである。大気圧下であるから真空チャンバ、真空排気装置が不要である。薄膜形成のコストを著しく削減できる。

大発明であると思う。

Heガスを使ったから、グロー放電が大気圧下でも起こり、安定に持続する、という事がこの方法の重要なポイントである。

何故Heかという事について、発明者は次のように説明している。

(a) Heは放電により励起されやすい。

(b) Heは多くの準安定状態を有し、励起状態の活性粒子を多く作ることができる。

(c) Heの活性粒子が、炭化水素やハロゲン化水素を解離する。

(d) He中ではイオンが拡散しやすい。このため放電が拡がりやすい。

Heと CH_4 の配合比が、当然極めて重要になる。

明細書の記述によると、92:8になると、グロー放電の拡がり狭くなり、90:10になるとコロナ放電になり、89.5:10.5になると火花放電になるとある。

第2図に、特開昭63-50478号に示された装置を示す。

縦長の反応容器11の中に上方から円筒12が垂下されている。

円筒12の下方の電極14がある。RF発振器16から、円筒12を貫く金属棒を介して電極14にRF電圧が与えられる。

容器の下方には、支持基板(導体)17、絶縁体18、試料基板19が設けられる。また環状の外部電極20がある。

Heと CH_4 の混合ガス(Heと CH_4 と CF_4 の場合もある)は、円筒12上端のガス入口21から送給される。このガスは内筒の中を流下し、電極14の側方を通り過ぎて、資料基板19に当たり、一部が反応し薄膜となり、残りは、側方のガス出口22から排出される。

電極14と支持基板(資料極)17の間にグロー放電が生

ずる。

又この明細書によると、この発明は、
「窒化けい素膜、アモルファスシリコン、炭化けい素膜
などその他の薄膜の形成にも同様に適用する事ができ
る。」

とある。

(エ) 発明が解決しようとする問題点

特開昭63-50478号の発明は、クレームによると、
「約200Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、約90%以
上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放
電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成す
ることを特徴とする薄膜形成法」
ということである。

本発明者は、この開示によりa-Siを作ろうと試み
た。

a-Siを作るため、SiH₄ガスとHeガスの混合気体を用
いた。圧力は大気圧である。

(i) Heガスが90%であれば良いということなのでSi
H₄:He=10:90 (体積比)とした。これで試みると、アー
ク放電が起こり、グロー放電が起こらなかった。

(ii) SiH₄/Heの比率をさらに下げると、電極間に安定
なグロー放電を生じさせる事ができた。

(iii) ところが、SiH₄ガスは極めて分解しやすい。こ
のためプラズマの領域の中に入らず、外周部でSiH₄が分
解してしまう。プラズマ領域の外周部に、粒径が0.05~
0.5μm程度の微粉末からなるダストが堆積されるのみ
であった。

試料基板の上にa-Siの薄膜を作る事ができなかつ
た。つまり、これらのことから、特開昭63-50478号の
発明は、CH₄/Heに使えとしても、SiH₄/Heによるa-S
i膜の形成には、そのままでは使えないという事が分か
る。

(オ) 目的

大気圧下でSiH₄を用い、a-Si、SiNなどのSiを含ん
だ膜をプラズマCVD法によって形成する方法を提供する
ことが本発明の目的である。

(カ) 本発明の方法

ガスがSiH₄/Heである場合、Heが90%では、グロー放
電が起こらない。本発明者の実験によれば、SiH₄の比率
が10% (0.1) よりさらに小さく、SiH₄/Heの比率で言う
と10⁻⁴~10⁻²でなければならない事が分かった。

単位時間内に電極間に送り込まれるガス流量をQと
し、放電空間の体積をSとすると、

$$1 / \text{sec} \leq \frac{Q}{S} \leq 10^2 / \text{sec} \quad (1)$$

となるようにしている。

さらに、放電が対向電極の間で均一に起こるために、
両方の電極の上に高抵抗体を置く。この抵抗体の抵抗率
rは10¹¹Ωcm以上とする。

$$r \geq 10^{11} \Omega \text{cm} \quad (2)$$

このように本発明には、3つの特徴がある。

(1) ガス混合比

$$10^{-4} \leq \frac{\text{SiH}_4}{\text{He}} \leq 10^{-2}$$

(2) 対向電極間に供給されるガス流量Qは

$$1 / \text{sec} \leq \frac{Q}{S} \leq 10^2 / \text{sec}$$

(3) 電極板には高抵抗体を付ける。

第1図によって本発明の薄膜形成装置を説明する。

成膜室1の中には、互いに対向する電極2、3が設け
られる。一方が接地されている。これを接地電極3と呼
ぶ。

他方を非接地電極2と違って区別することにする。

いずれの電極にも、少なくとも対向する電極面と同じ
大きさ以上の大きさの高抵抗体4、5が貼り付けられて
いる。

高抵抗体4、5を入れるのは、グロー放電が局所的に
起こるのではなく、電極板全体で広く起こるようにする
為である。

接地電極3の高抵抗体5の上に試料基板6を置く。

非接地電極2には高周波電源8を接続する。これは、

例えば13.56MHzのRF発振器と増幅器とを用いることがで
きる。

対向電極の中間の空間に、ガスが供給されるように、
電極2、3の側方にノズル7と、ガス排出口10とが設け
られる。

SiH₄/Heガスは、ノズル7から成膜室1の内部に吹き
込まれる。

放電空間の体積Sに対し、SiH₄/He混合ガスの流量Q
はQ/Sが1sec⁻¹~10²sec⁻¹となるようにする。

(キ) 作用

ノズル7より、SiH₄/Heの混合ガスを引き込む。電極
2に高周波電圧をかける。

圧力は大気圧又はその近傍の圧力である。

電極間にグロー放電が生ずる。Heの割合が90%以上と

大きいので、大気圧であってもグロー放電が発生し、安定に維持される。

混合ガスはグロー放電によって励起されて、プラズマとなる。

試料基板6はヒータ9によって、予め加熱されている。基板6の上に、Siのアモルファス薄膜が形成されてゆく。

SiH_4 の他に、アンモニア NH_3 や窒素 N_2 を加えた場合は、 SiN の薄膜を作る事ができる。

また、メタン CH_4 、エチレン C_2H_4 、アセチレン C_2H_2 などの炭素を含んだガスを加えた場合は、 SiC の薄膜を、笑気ガス N_2O や酸素 O_2 を加えた場合は SiO の薄膜を、ゲルマ GeH_4 を加えた場合は SiGe の薄膜を作る事ができる。さらに膜中に含まれるH量を変化させるために水素 H_2 を加えても良い。また、ドーピングを行うには SiH_4 、 CH_4 などの成膜用ガスに対し数%以下の体積比率で PH_3 や B_2H_6 を加えれば良い。

ここで、 NH_3 、 N_2 、 CH_4 、 H_2 、 PH_3 、 B_2H_6 を SiH_4 に加える場合には、全ガス供給量の90%以上がHeであればアーク放電に移行する事なく、安定なグロー放電を維持することができる。しかし、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 N_2O 、 O_2 、 GeH_4 を加えた場合、Heに対する比率が 10^{-2} を越えるとアーク放電に移行するため、安定なグロー放電を維持する薄膜を形成するためには、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ 、 O_2/He 、 GeH_4/He の比率は 10^{-2} 以下が望ましい。

高抵抗体を電極間に介在させるのは、グロー放電の起こる範囲を拡げ、放電の強さを均一にするためである。この高抵抗体の大きさは、電極材と同じ大きさ以上であれば良い。投入するRFパワー、ガスの種類等に依存するが、電極材より外側に5mm以上大きい事が好ましい。

未反応のガスや、反応生成物などは、Heとともにガス排出口10から排除される。

ガスが対向電極間に供給され、 Q/S が $1 \sim 10^2/\text{sec}$ であるので、 SiH_4 ガスは電極の中央に到達できる。つまり、試料基板が広くても均一にSiのアモルファス薄膜が生じる。

もしも、ガス流量 Q が不足すると、 SiH_4 ガスがグロー放電領域の外縁で重合反応を起こし、微細なダストとなる。それで、ガス流量 Q は、放電空間の体積 S を少なくとも1秒で置き換わるような量としなければならない。

反対にガス流量 Q が多すぎると、ガスが無駄に消費されるということだけでなく、成膜速度が低下する。

このようなわけで、 Q/S が $1 \sim 10^2/\text{sec}$ となるのである。

次に、 SiH_4/He の比率について述べる。

SiH_4 をHeによって希釈しているので、放電維持電圧が低い。Heが100%であれば、大気圧下でグロー放電を維持できる。 SiH_4 の混合量が少ないので、大気圧下でもグロー放電が可能となるのである。

Heの作用により、アーク放電に移行するのを防ぐ事が

できる。

同じ圧力であっても、He中ではガス分子の平均自由行程が長い。このため、プラズマが拡がりやすい。

もしも、 SiH_4/He の比率が 10^{-2} を越えると、グロー放電が維持できない。アーク放電に移行する。反対に、 SiH_4/He の比率が 10^{-4} より小さくなると、成膜速度が低下するので望ましくない。

高抵抗体4、5を電極2、3に取り付けるので、直流電流は流れない。交流だけとなる。また、面積当りの電流密度が限られるので、プラズマが一様に拡がりやすくなる。

膜厚分布を均一にするためには、試料基板6と非接地電極2の高抵抗体4との間隙 g を狭くした方が良い。

g が狭いほど、グロー放電が電極面内で均一に起こる。

g の値は、10mm以下であるのが望ましい。

しかし、近付けすぎると、高抵抗体4と試料基板6の距離の均一な設定が難しくなる。僅かな傾きや凹凸が問題になるからである。

実用的には、 g の値が0.1mm以上とするのが良い。

さらに、局所的なプラズマ加熱による高抵抗体4、5の熱損傷を防止するために、高抵抗体4、5は、 SiO_2 などの熱膨張係数の小さいものが望ましい。

非接地電極2の近傍に、 SiH_4 ガスの分解によるダストが付着することがある。このようなダストが試料基板6に付くと、ピンホール発生原因になる。デバイス特性、薄膜特性のバラツキの原因となる。

これを防ぐためには、非接地電極2に、加熱手段又は冷却手段(図示せず)を設けるのが良い。そうすれば、非接地電極の近傍で SiH_4 の分解反応が起こらず、ダストの付着を防ぐことができる。

基板温度について述べる。

プラズマCVDの特長のひとつは低温で処理できるということである。しかし、それでも、加熱する必要がある。

試料基板の温度が低すぎると、表面の粗いガサガサの膜となる。電気的にも、物理的、化学的にも劣悪なものではない。

温度が高すぎると、Siの中にHが取り込まれず欠陥密度が増加する。アモルファスSiの特性が安定するのは適当な量のHが含まれているからである。

こういう訳で、基板温度 T_g は

$$150^\circ\text{C} \leq T_g \leq 400^\circ\text{C}$$

が良い。試料基板は、ガラスのような絶縁体であっても良いし、ステンレス板のような金属であっても良い。

圧力 P は大気圧 P_0 またはその近傍であっても良い。

真空中に引かなくて良いというのが、本発明の最大の利点である。

圧力 P を、大気圧 P_0 よりわずかに高くすると外部から成膜室1への不純物ガスの混入を防ぐことができる。

高周波電源の周波数は、100kHz～13.56MHzであってよい。高抵抗体4、5の厚みや、電極間の間隙 g により周波数、パワーの最適値を決めることができる。

ただし、放電の安定性という事からいえば、1kHz以下では、グロー放電が不安定になる。それ故、1kHz以下にしてはならない。

また、高周波電源のパワーは、 $10^{-2}\text{W}/\text{cm}^2 \sim 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ とする。 $10^2\text{W}/\text{cm}^2$ より大きくなると、高抵抗体4、5がイオンによってスパッタされる。このため、不純物が薄膜に混入する。

$10^{-2}\text{W}/\text{cm}^2$ よりパワーが低いと、実質的な成膜速度が得られない。電極は平行平板について説明したが、その形状は平行平板に限定されるものではなく、円形平板、メッシュなどいかなる形状であってもかまわない。また、同心円上に配置した円筒電極でもよい。また、設置電極3は必ずしも必要でない。

(ク) 実施例 I (SiH_4/He 比率と Q/S)

混合ガス比率と、ガス流量とを変え、第1図の装置によって、 $a-\text{Si}$ 薄膜を作った。

さらに、 SiH_4 はグロー放電の中まで入りにくいので、特開昭63-50478号のように上から下への流れとせず、平行流とし、しかもかなりの流量を与える。こうして、電極間の中央近傍まで SiH_4 ガスが流れ込むようにした。

基板温度 T_S	250℃
圧力 P	大気圧
RFパワー	30W
RF周波数	13.56MHz
電極面積	40mm×40mm
高抵抗体間距離	5mm
高抵抗体	石英ガラス
抵抗率	$r > 10^{17}\Omega\text{cm}$

以上の条件は共通である。

SiH_4/He の比率は、 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} の5種類とした。

放電空間体積 S で供給ガス流量 Q を割った値 Q/S は 10^{-1} 、 10^0 、 10^1 、 10^2 、 $10^3/\text{sec}$ の5種類とした。

こうして、試料基板の中央部の成膜速度 v を測定した。この結果を第1表に示す。単位は $\text{\AA}/\text{sec}$ である。

第1表 SiH_4/He 比比率 Q/S と基板中央成膜速度

$v - (\text{\AA} / \text{sec})$

		SiH_4/He 比率				
		10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Q/S sec^{-1}	10^{-1}	0	0	0	0	
	10^0	0.09	1.7	2.8	3.1	
	10^1	0.12	12.2	27.7	30.8	
	10^2	0.09	2.1	2.9	3.0	
	10^3	0.06	0.08	0.11	0.15	

(Q はガス流量 cc/sec ， S は放電体積 cc)

この表で、斜線を施した部分(SiH_4/He の比率が 10^{-1})はRFパワー30Wでは放電が起らなかったということである。RFパワーを増加させると放電を起こすことはできたが、アーク放電であった。

Q/S が 10^{-1} の時、 $v=0$ であるが、これは、原料ガス SiH_4 がプラズマの中へ入ってゆかず、周辺でダストを作っているからである。

この結果から SiH_4/He の比率は $10^{-4} \sim 10^{-2}$ の範囲が良

好であるということが分かる。

Q/S に関しては、 $10^0 \sim 10^2/\text{sec}$ が良好であるということができる。

(ケ) 実施例 II (放電状態と SiH_4/He 比率)

第1表の値は、基板中央の成膜速度である。中央部だけで成膜が速くても、周辺まで均一に成膜されないとしたら何にもならない。

均一に成膜されるためには、グロー放電が均一であ

る、ということが必要である。

そこで、 SiH_4/He の比率を変えて、グロー放電状態を調べた。

実施例Iと同じ条件である。

Q/S に関しては、第1表から、 $10^1/\text{sec}$ が最良であることがわかっている。

そこで、 $Q/S=10^1/\text{sec}$ として、 SiH_4/He の比率を 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} とした。

グロー放電によるプラズマ状態を第3図に示す。

10^{-1} であると、アーク放電であった。これは、 $\text{He}:\text{SiH}_4=91:9$ ということである。つまり、 He が90%では足りないのである。

混合ガス比率が 10^{-2} になると、グロー放電が起こるがプラズマ領域は電極の中間で狭くなる。

10^{-3} になると、グロー放電は力強くなり、電極の端部とプラズマ領域の拡がりほぼ同一になる。

10^{-4} 、 10^{-5} になると、プラズマ領域が、電極の中間で外方に凸出して形状となる。

(コ) 実施例III (抵抗率と放電状態)

本発明では、高抵抗体を電極の上に付けている接地側電極の高抵抗体を除き、試料基板に、抵抗率の異なるものを用い、グロー放電の状態を調べた。

試料基板としたものは

石英ガラス $r > 10^{17}\Omega\text{cm}$

ソーダガラス $r \sim 10^{11}\Omega\text{cm}$

結晶シリコン $r < 10^4\Omega\text{cm}$

結晶シリコンの場合、放電が均一にならない。中央部に近傍に集中してしまっている。これは、結晶シリコンが電流を通しやすいからである。直流抵抗が最も小さくなるような経路に沿って、放電が集中するのである。

この結果から、電極の上に高抵抗体を入れることは、放電を拡げるために有効である、ということが分かる。

(サ) 実施例IV (放電状態と他の種類のガス/He比率)

SiN 、 SiC などの膜を作製する場合に加える NH_3 、 CH_4 などのガスについても、 He に対する比率を変化させてグロー放電の状態を調べた。実施例Iと同じ条件で、 SiH_4 ガスの代わりに他の種類のガスを用いた。また、 Q/S は、 $10^1/\text{sec}$ とした。結果を第2表に示す。

第2表 He に対する比率と
グロー放電の状態
($Q/S=10^1/\text{sec}$)

ガス種	他の種類のガス/He比率			
	10^{-5}	10^{-2}	10^{-1}	$>10^{-1}$
NH_3	○	○	○	×
N_2	○	○	○	×
CH_4	○	○	○	×
C_2H_4	○	○	×	×
C_2H_2	○	○	×	×
N_2O	○	○	×	×
O_2	○	○	×	×
GeH_4	○	○	○	×
H_2	○	○	○	×
PH_3	○	○	○	×
B_2H_6	○	○	○	×

○：グロー放電

×：放電せず、RFパワー増加によりアーク放電

この表で×印はアーク放電に移向してしまうことを示している。 C_2H_4 、 C_2H_2 、 N_2O 、 O_2 、 GeH_4 以外のガスを加える場合は、 He を90%以上とすることで安定な放電を得る事ができるが、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 GeH_4 を加える場合は、これらのガスの He に対する比率は 10^{-2} 以下にすることが望ましい事がわかる。

続いて実施例Iと同じ条件で、 $\text{SiH}_4/\text{He}=10^{-3}$ 、 $Q/S \sim 10^2/\text{sec}$ として第3表に示すガス流量比で各種 Si を含む薄膜を作製した結果、機械的、電気的特性に優れた Si 系薄膜を得ることができた。

第3表 ガス流量比と作製した薄膜

ガス	SiH_4 に対する比率	He に対する比率	作製した薄膜
NH_3	$\text{NH}_3/\text{SiH}_4=1$	$\text{NH}_3/\text{He}=10^{-3}$	} a-SiN
N_2	$\text{N}_2/\text{SiH}_4=1$	$\text{N}_2/\text{He}=10^{-3}$	
CH_4	$\text{CH}_4/\text{SiH}_4=1$	$\text{CH}_4/\text{He}=10^{-3}$	} a-SiC
C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4=0.5$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}=5 \times 10^{-4}$	
C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{SiH}_4=0.5$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}=5 \times 10^{-4}$	
N_2O	$\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=0.1$	$\text{N}_2\text{O}/\text{He}=10^{-4}$	} a-SiO
O_2	$\text{O}_2/\text{SiH}_4=0.1$	$\text{O}_2/\text{He}=10^{-4}$	

ガス	SiH ₄ に対する比率	Heに対する比率	作製した薄膜
GeH ₄	GeH ₄ /SiH ₄ =0.1	GeH ₄ /He=10 ⁻⁴	a-SiGe
H ₂	H ₂ /SiH ₄ =10	H ₂ /He=10 ⁻²	a-Si
PH ₃	PH ₃ /SiH ₄ =10 ⁻³	PH ₃ /He=10 ⁻⁶	n型a-Si
B ₂ H ₆	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =10 ⁻³	B ₂ H ₆ /He=10 ⁻⁶	p型a-Si

(シ) 比較例

比較のため、第2図に示す装置を使って、a-Si薄膜を作ることを試みた。

第2図のものに加えて、高抵抗体（石英ガラス $r > 10^{17} \Omega \text{cm}$ ）を電極に貼り付けてある。

ガスの流れは上から下へ向かう。

条件は実施例 I ~ III と同じで、

基板温度 T_s	250 °C
圧 力 P	大気圧
RFパワー	30W
RF周波数	13.56MHz
電極面積	40mm×40mm
試料基板	ガラス
	透明導電膜

このような条件は共通にし、試料と高抵抗体との距離 g 、 SiH_4/He 比率、流量 Q を様々に変えて a-Si 薄膜を作ろうした。

グロー放電が起こる場合と、起こらない場合があった。たとえグロー放電が起こっても、プラズマの周囲に a-Si のダストができただけである。

試料基板の上に薄膜形成が起こらなかった。

(ス) 薄膜特性

実施例 I で作った a-Si 薄膜特性を調べた。

バンドギャップ	$E_g = 1.89 \text{ eV}$
光電導度	$\Delta \sigma_{ph} = 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$
暗電導度	$\sigma_d = 5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$

であった。バンドギャップは、可視光域の透過率を測定し、測定値をタウクプロットすることにより算出した値である。

光電導度は、AM1.5 100mW/cm² の光源を使用して測定した値である。

$\Delta \sigma_{ph}$ と σ_d の比が大きいほど、太陽電池の材料としては有望である。

従来の低圧プラズマCVD法による a-Si 膜とほぼ同じ光電導度 $\Delta \sigma_{ph}$ が得られている。

実施例 I と同じ条件で、透明導電膜付きのガラス基板に a-Si 薄膜を付けた。透明導電膜 (SnO₂) にも、同様に a-Si 薄膜が付いた。

前述のガラス基板上、透明導電膜付きガラス基板上に a-Si を成膜させたものについて ESCA 分析を行った。

第5図、第6図にこれを示す。

99eV の近傍にピークが現れている。これは Si の 2p 電子

からの信号である。

これにより、ガラス基板上にも、透明導電膜の上にも、a-Si の薄膜形成が可能であるということが分かる。

(ス) 効果

本発明によれば、大気圧近傍の圧力で、プラズマCVD法により、a-Si、SiN 薄膜などの Si 系薄膜を形成することができる。

大気圧近傍であるので、真空チャンバや、真空排気装置を必要としない。

広い面積の成膜を必要とする太陽電池の a-Si 膜の作製に於いて、設備に要するコストを大幅に低減することができる。

また、圧力が高いので、低圧プラズマCVDに比べて、成膜速度を速くすることができる。

なお、放電空間の体積 S というのは、電極の面積 A と、高抵抗体 4 と試料基板 6 の距離 g とをかけたものである。つまり、

$$S = Ag$$

である。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の薄膜形成法に用いられる装置の概略断面図。

第2図は特開昭63-50478号で開示された薄膜形成装置の断面図。

第3図は本発明の方法に於いて、 SiH_4/He の比率を変えた時のグロー放電の状態を示す図。

第4図は本発明の方法に於いて試料基板側（接地側）の抵抗率の違いによる放電の状態の違いを示す図。

第5図は本発明の方法により a-Si 膜をガラス基板上に形成したものの ESCA 分析結果を示す図。

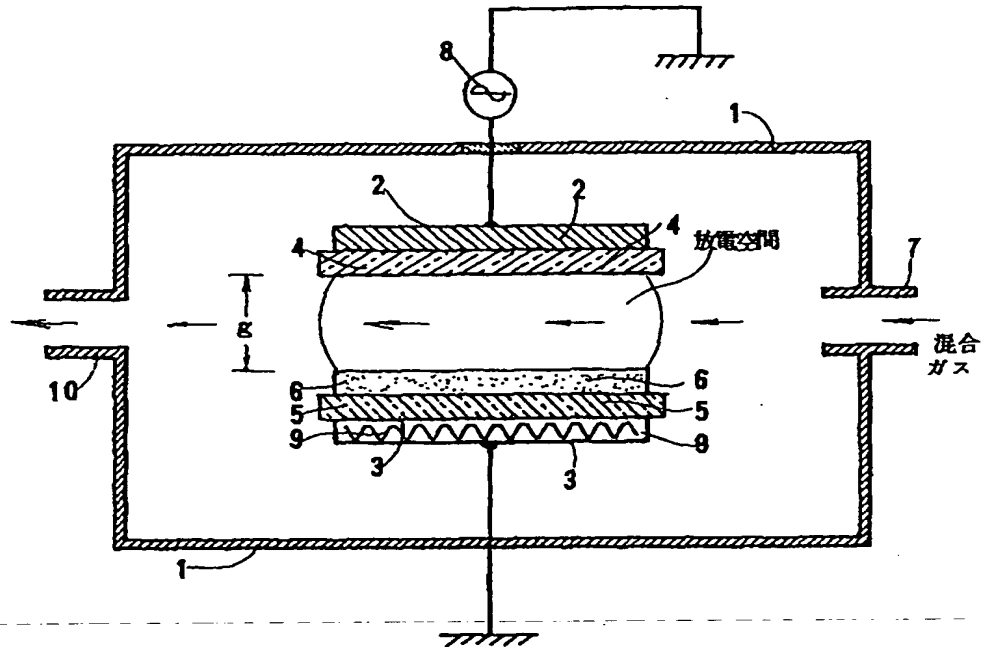
第6図は本発明の方法により a-Si 膜をガラス基板上の透明導電膜の上に形成したものの ESCA 分析結果を示す図。

- 1 ……成膜室
- 2 ……非接地電極
- 3 ……接地電極
- 4 ……高抵抗体
- 5 ……高抵抗体
- 6 ……試料基板
- 7 ……ノズル
- 8 ……高周波電源

9……ヒータ

10……ガス排出口

【第1図】



【第3図】

プラズマ状態の SiH_4/He 比率依存性 ($Q/S = 10^1/\text{sec}$)

SiH_4/He	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
放電状態 (プラズマ状態)					

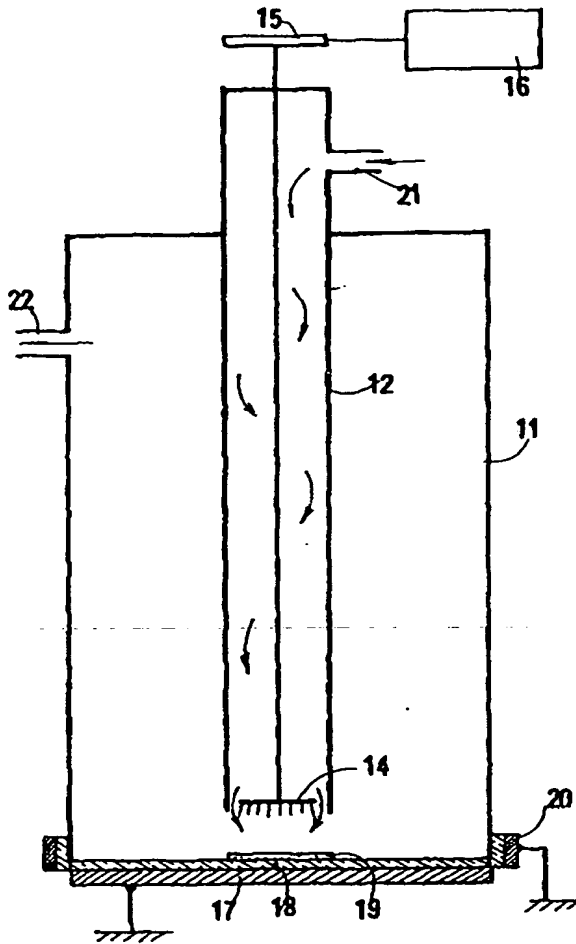
【第4図】

プラズマ状態の試料基板側抵抗率依存性
($\text{SiH}_4/\text{He} = 10^{-3}$ $Q/S = 10^1$)

材 質	石英ガラス	ソーダガラス	c-Si
抵 抗 率 Ωcm	$> 10^{18}$	$\sim 10^7$	$< 10^4$
放 電 状 態 (プラズマ状態)			
	石英	ソーダガラス	c-Si

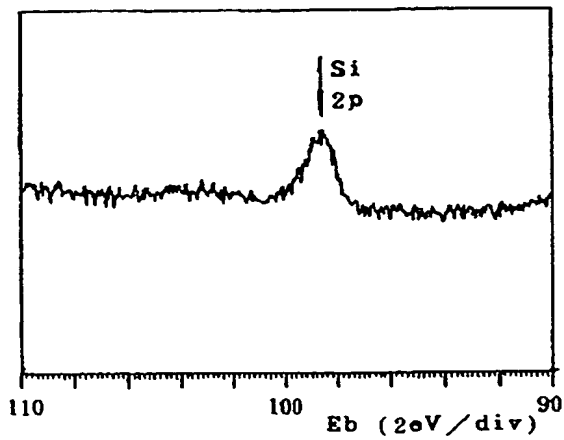
【第2図】

特開昭63-50478号の装置



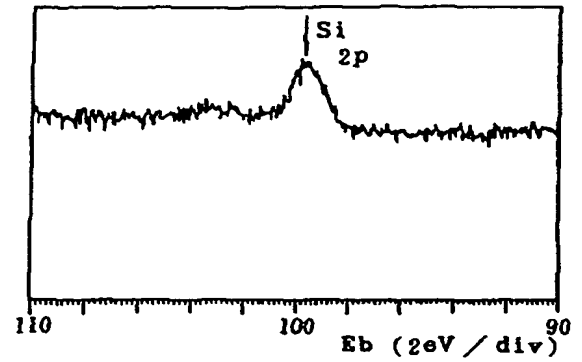
【第6図】

透明導電膜上 a-Si 膜の ESCA スペクトル



【第5図】

ガラス基板上的 a-Si 膜の ESCA スペクトル



フロントページの続き

(72) 発明者 富川 唯司
兵庫県伊丹市昆陽北 1 丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤田 順彦
兵庫県伊丹市昆陽北 1 丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(56) 参考文献 特開 昭 63-50478 (J P, A)